

# CdS 纳米颗粒掺杂对 ZnO 气敏性能的影响

徐 进<sup>1\*</sup>, 汤会香<sup>2\*</sup>

(1. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 浙江大学材料与化学工程学院, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备了 CdS-ZnO 复合纳米颗粒, 通过把纳米颗粒旋涂在叉枝 Au 电极上, 制得传感器元件来研究 CdS 纳米颗粒掺杂对 ZnO 气敏性能的影响. 利用 X 射线衍射研究了 CdS-ZnO 纳米颗粒的相结构, 研究表明当 CdS 含量为 1% 与 3% 时, ZnO 纳米颗粒的结晶度相对较好. 透射电镜研究表明: CdS 掺杂后, ZnO 颗粒仍处在纳米尺度范围, 大小约为 10 nm, 同时小的纳米颗粒容易团聚在一起, 形成大小约为 200 nm 的纳米球. 通过对 CdS-ZnO 纳米颗粒传感器气敏性能的系统研究, 发现当 CdS 纳米颗粒的含量为 3% 时, 传感器在室温下对  $\text{NH}_3$  气体的灵敏度和选择性较好, 且重复性较好. 最后初步讨论了 CdS 掺杂的 ZnO 气体传感器与  $\text{NH}_3$  气体相互作用的气敏机理.

**关键词:** 氧化锌; 传感器; 透射电镜

中图分类号: TQ 132.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2009)02-0241-05

用于半导体气体传感器的传统材料是氧化物半导体, 但同时新型材料的开发也越来越引起广大研究者的注意. 最近有人利用化合物半导体 CdS 作为气体传感器的材料. Golovanov 等人<sup>[1-3]</sup> 讨论了 CdS 作为气体传感器材料与气体相互作用的机理, 发现其对 CO 比较敏感, 并且认为金属化的表面原子是气体化学吸附的活性中心. 另外, 金属化的表面原子在半导体内形成能级也被认为是导致材料电学性能改变的一个重要原因. 同时有人研究了 CdS 与 O 的作用, 主要探讨金属化的表面原子与 CdS 表面不同类型的 O 原子相互作用<sup>[4]</sup>. 也有人研究了 Cd 的掺杂对氧化物半导体气敏性能的影响. Chu<sup>[5]</sup> 报道了 Cd 掺杂的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  厚膜型气体传感器的气敏性能, 结果表明其对  $\text{H}_2\text{S}$  气体具有很好的灵敏度, 测试表明对浓度为  $4.5 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3$  的  $\text{H}_2\text{S}$  气体的灵敏度为 4. Emelianov 等<sup>[6]</sup> 人的结果表明  $\text{Cd}^{2+}$  的掺入, 使得酞菁铜的 LB 膜与气体相互作用时, 气体无需扩散进入薄膜内, 而是在 LB 膜的表面发生吸附, 对于检测 NO 气体来说, 这种薄膜只要 5~10 层的单层膜即可. Zhang 等<sup>[7]</sup> 人提出了  $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3$  系统的气敏性能, 发现其对酒精呈现很高的灵敏度和选择性. 但是操作温度比较高, 为  $380^\circ\text{C}$ . 由于 CdS 具有优异的光敏性能, 因此可以利用其光导性能来检测有毒气体<sup>[8]</sup>. 但是利用光学性能来检测气体方面的工作开展得还比较少, 值得进一步研究.

研究发现, ZnO 气体传感器具有较好的气敏性能, 但是还有很多缺点. 从前人的工作可以预计,  $\text{Cd}^{2+}$  的添加有利于提高其对  $\text{H}_2\text{S}$  等气体的灵敏度. 因此, 本文研究了 CdS 纳米颗粒的掺杂对 ZnO 气体传感器性能的影响. CdS 纳米颗粒是利用巯基乙酸辅助水热法制备的<sup>[9]</sup>. 利用溶胶-凝胶法制备了掺杂 CdS 纳米颗粒的 ZnO 纳米颗粒, 通过 XRD、透射电镜和扫描电镜表征了纳米颗粒的基本性能, 并且初步研究了其气敏性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Rigaku D/max-RA 型 X 射线衍射仪:  $\text{Cu-K}\alpha$  射线, 管压= 36 kV, 管流= 30 mA,  $2\theta$  范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ , 步宽=  $0.02^\circ$ ; JEOL 200CX 型透射电镜: 加速电压 200 kV, 分辨率 0.3 nm; Keithley 236 Source Measure Unit: I-V 测量仪, 最小电流量程 1 nA; FEI Sirion 型扫描电镜: 场发射, 带有能谱附件; 实验中使用的化学试剂均为分析纯.

### 1.2 实验方法

叉枝 Au 电极的制备是利用掩模板磁控溅射(仪器型号为 FJL450) Au 层在玻璃衬底上制得. 把 CdS-ZnO 纳米颗粒重新超声分散在乙醇中后, 再把此溶液旋涂在 Au 叉枝电极上, 室温下放置 24 h, 然后在烘箱中  $100^\circ\text{C}$  下处理 3 h, 确保溶剂挥发完全, 然后进行传感器的气敏性能的测试.

ZnO 纳米传感器的性能是采用 Keithley 236 Source Measure Unit 在室温下测试的. 测试过程如

收稿日期: 2008-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(50832006), 福建省高等学校新世纪

优秀人才支持计划(0000 X07201)资助

\* 通讯作者: xu.jinm@xmu.edu.cn; scentang@hotmail.com

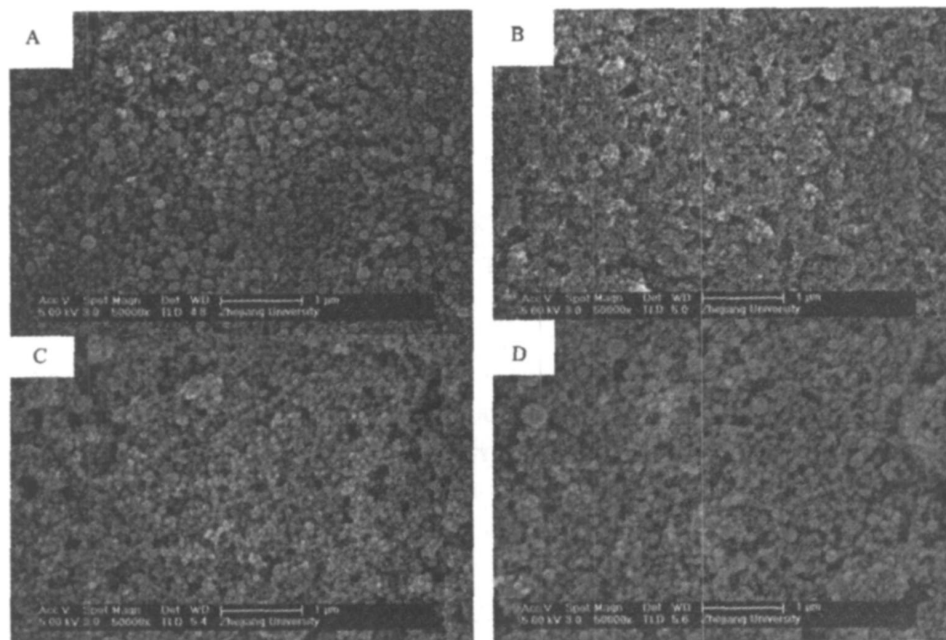


图1 不同 CdS 含量的 ZnO 薄膜的 FE-SEM 图

CdS 含量: A. 1%; B. 2%; C. 3%; D. 4%

Fig.1 FE-SEM surface images of the ZnO films with different percentages of CdS: Zn

下:

1) 为了排除其他因素的影响, 首先向样品室中通入  $N_2$ , 直到传感器电阻不变为止。

2) 接着向样品室中注入被测气体, 本实验中的气体注入样品室后浓度一般为  $1 \text{ mmol/L}$ 。通常, 直流电压(VDC) 设定在  $10 \text{ V}$ , 记录电流随着时间的变化, 此过程记录的曲线为吸附曲线。从吸附曲线中可以得到传感器的响应时间, 响应速度和灵敏度。

3) 吸附曲线测试结束后, 然后向样品室中继续通入  $N_2$ , 此过程记录的曲线为脱附曲线。从脱附曲线中可以得到传感器的恢复时间, 以及是否可以恢复到原来的基线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CdS 纳米颗粒掺杂 ZnO 纳米颗粒的形貌

图1 是不同原子百分含量 CdS (CdS/Zn) 的 ZnO 纳米颗粒的扫描电镜照片。图2 是不同百分含量 CdS (CdS/Zn) 的 ZnO 纳米颗粒的透射电镜照片。

水热法制备的纯 CdS 是纳米颗粒, 颗粒的尺寸为  $10 \text{ nm}$  左右。从图2 可以看出, CdS 的掺杂量对 ZnO 纳米颗粒的形貌影响不大, 即掺杂后仍然都是纳米颗粒, 大小为  $10 \text{ nm}$  左右; 而小的纳米颗粒以纳米球的方式稳定存在。从图1 可以更为清楚地看出, ZnO 纳米颗粒主要以纳米球的方式存在。CdS 的含量为 2% 时, 形成的纳米球尺寸最小, 但是排列得不够均匀, 有

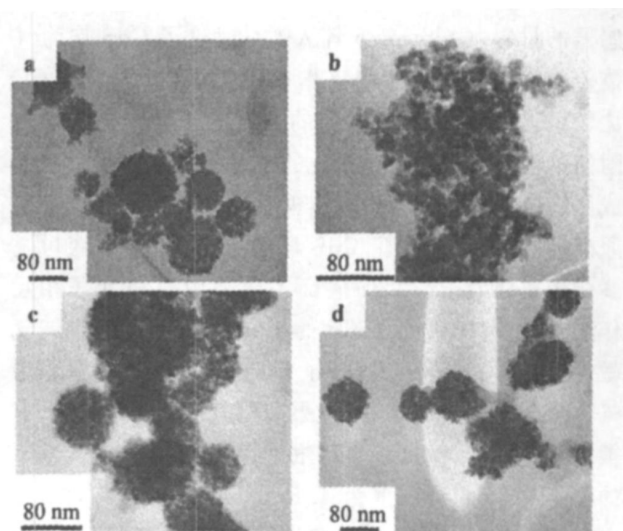


图2 不同 CdS 含量的 ZnO 薄膜的 TEM 图

CdS 含量: a. 1%; b. 2%; c. 3%; d. 4%

Fig.2 TEM images of the ZnO films with different percentages of CdS: Zn

的排列得非常紧密。而掺杂量为 1% 时, 形成的纳米球尺寸不均; 掺杂量为 3% 时, 纳米球的尺寸相对均匀, 并且尺寸相对较小, 透射电镜研究表明, 纳米粒子有一定的团聚。当掺杂量增加到 4% 时, 也有纳米球团聚的现象。

### 2.2 结构与成分的表征

图3 是不同 CdS 含量的 ZnO 纳米颗粒的 X 射线衍射图。所有的衍射峰与六方结构的 ZnO 相对应, 其

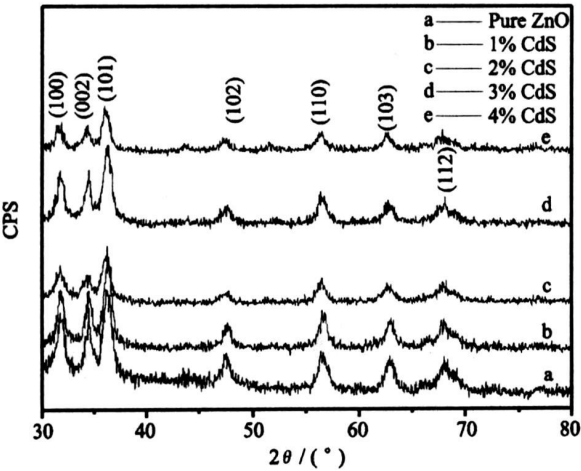


图 3 不同 CdS 含量的 ZnO 纳米颗粒的 X 射线衍射图  
所有的衍射峰与六方结构的 ZnO 相对应  
Fig.3 X-ray diffraction patterns of the ZnO nanoparticles with different percentages of CdS: Zn

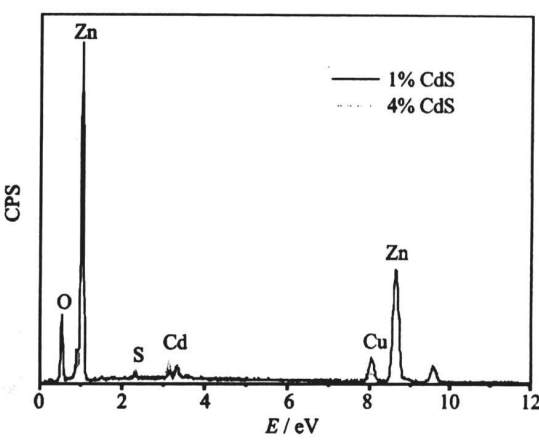
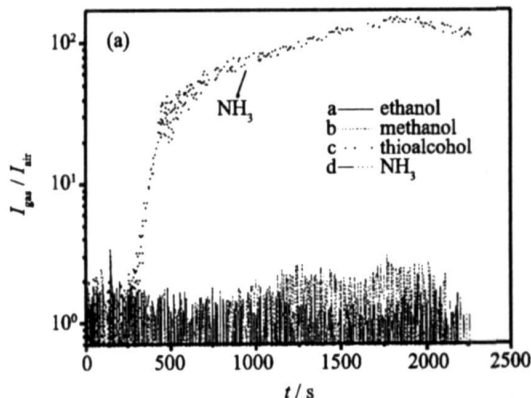


图 4 CdS 含量为 1% 与 4% 时的能谱图  
Fig.4 EDX of the ZnO nanoparticles when the percentage of CdS were 1% and 4%

晶格常数为  $a=0.3250\text{ nm}$  与  $c=0.5207\text{ nm}$  (JCPDS, 79-2205). 根据衍射峰来判断, 没有检测到 CdS. 从图中还可以看出, 当 CdS 含量为 1% 与 3% 时, ZnO 纳米颗粒的结晶度相对较好. 图 4 是 CdS 的含量为 1% 与 4% 时样品的能谱图. Cu 来自样品台, 因为样品台是 Cu-Zn 合金, 所以本文没有计算样品的成分. 而 Cd, S, O 与 Zn 则属于所制备的样品. 说明成功把 CdS 掺入到 ZnO 中.

2.3 纳米颗粒的选择性

图 5 是基于 1% CdS-ZnO (图 5(a)) 和 3% CdS-ZnO (图 5(b)) 纳米颗粒的气体传感器在室温下对酒精、甲醇、巯基乙醇和  $\text{NH}_3$  的选择性. 可以明显地看出: 这两个传感器均对  $\text{NH}_3$  呈现出比较高的灵敏度, 而对其它气体的灵敏度都非常低, 因此可知 CdS 的掺杂提高了 ZnO 纳米颗粒对  $\text{NH}_3$  的灵敏度和选择性.



2.4 CdS 含量对 ZnO 纳米颗粒的  $\text{NH}_3$  敏性能的影响

图 6 是不同 CdS 含量的 ZnO 纳米颗粒对相同浓度的  $\text{NH}_3$  的响应曲线. CdS 的含量分别为 0、1%、2%、3%、4%. 从图中可以看出, 当 CdS 的含量从 0 增加到 2% 的时候, ZnO 纳米气体传感器对于  $\text{NH}_3$  的灵敏度从 100 降低了, 并且响应速度很慢. 但是, 当 CdS 的含量增加到 3% 与 4% 的时候, 其灵敏度提高, 并且在 3% 时其灵敏度达到最高, 此时的响应速度也很快. 结合 XRD 的结果来看, CdS 的含量为 2% 时, 结晶度最差. 这表明 ZnO 的结晶度提高有利于提高其灵敏度. 从上述结果可以看出, 在本实验中, 3% 的 CdS 含量是最佳的组分配比.

2.5 重复性

图 7 是 CdS 含量为 3% 时的 ZnO 纳米颗粒的传感器在室温下对  $\text{NH}_3$  响应的重复性. 把同一个传感器在相同的情况下重复 3 次实验. 从图中可以看出, 传感

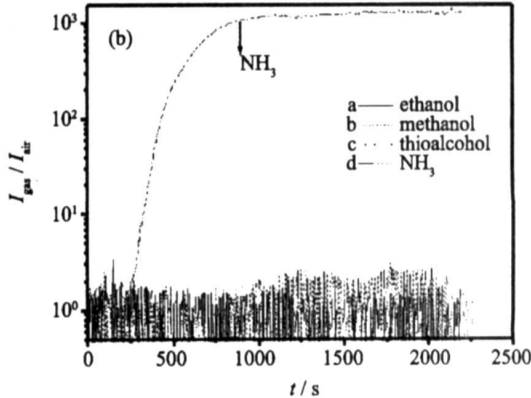


图 5 气体传感器的选择性  
(a) 基于 1% CdS-ZnO 的纳米颗粒; (b) 基于 4% CdS-ZnO 的纳米颗粒  
Fig.5 Selectivity of the gas sensors

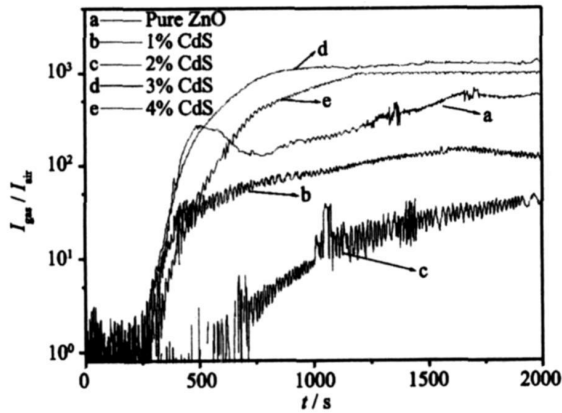


图6 不同含量的CdS的ZnO纳米结构材料对相同浓度的NH<sub>3</sub>的响应曲线

Fig. 6 Response of gas sensors based on the ZnO nanocomposites with different percentage compositions of CdS: Zn exposed to NH<sub>3</sub> gas

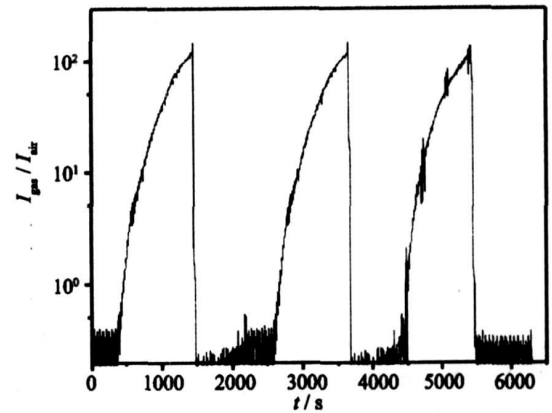


图7 基于CdS含量为3%时ZnO纳米颗粒的气体传感器的重复性(在NH<sub>3</sub>气氛中)

Fig. 7 Reproducibility of the gas sensor based on ZnO nanoparticle when the percentage of CdS was 3% exposed to NH<sub>3</sub>

器的响应和恢复特性几乎都能够重现,并且响应速度和恢复速度都很快。

综上所述,适量添加CdS纳米颗粒可以提高ZnO纳米颗粒对NH<sub>3</sub>的选择性和灵敏度。Ivanovskaya等人<sup>[10]</sup>提出基于氧化物的异质结结构的气体传感器工作时涉及两个过程,一个是氧化-还原过程,另外一个为酸-碱相互作用的过程。在酸-碱反应中,氧化物的活性取决于金属离子的电负性,因为电负性是Lewis酸活性的量度。在氧化反应中的氧化物活性的相对量度是氧-氧化物表面的结合能。实际上,氧原子脱离氧化物表面所需要的能量越低,氧化物的氧化能力越强。而在酸-碱反应中,氧化物的活性取决于阳离子的电负性。也就是说,氧化物半导体中的金属离子的电负性对其气敏性能起着非常重要的作用。Cd与Zn元素同属于一族,但是Cd的原子序数要大,其电负性比Zn原子的强。因此,当CdS纳米颗粒掺入到ZnO纳米颗粒中时,在Lewis位置上吸收的被测气体的分子增多,有利于提高对气体分子的吸附量。另外,Cd离子的添加可以增加表面的氧分子的吸收<sup>[3-4]</sup>,形成更多的活性中心,提高了灵敏度。

至于选择性的提高,一方面是由于NH<sub>3</sub>分子中的N原子的给电子能力强,并且N原子还具有孤对电子;另外一方面:Sinha<sup>[11]</sup>等人报道NH<sub>3</sub>分子会通过N原子的孤对电子吸附在CdSO<sub>4</sub>表面。而当CdS掺杂到ZnO中,Lewis酸的位置为金属阳离子,因此,NH<sub>3</sub>分子容易吸附在金属阳离子上,提高了气体分子的吸附量,从而提高了其灵敏度,相对地提高了选择性。

### 3 结 论

本文系统地研究了CdS纳米颗粒掺杂对ZnO纳

米颗粒形态以及气敏性能的影响。研究表明,CdS纳米颗粒掺杂后,ZnO仍然为纳米颗粒,大小约为10 nm,同时小的纳米颗粒容易团聚在一起,形成大小为200 nm左右的纳米球。

通过对CdS-ZnO纳米颗粒传感器气敏性能的系统研究,发现当CdS纳米颗粒的含量为3%时,传感器在室温下对NH<sub>3</sub>气体的灵敏度和选择性较好,且重复性较好。CdS纳米颗粒掺杂后ZnO纳米颗粒的NH<sub>3</sub>敏性能提高的原因:其一是Cd原子的电负性比Zn原子的强;其二是Cd离子可以增加氧分子在纳米颗粒表面的吸收,形成更多的氧负离子,即活性中心,从而提高了灵敏度。

### 参考文献:

- [1] Golovanov V. Comparative study of differently coordinated surface sites: Cd<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> and Sn<sub>x</sub>WO<sub>3-x</sub>-based gas sensors [J]. Sensors and Actuators B, 1996, 36(1/2/3): 398-403.
- [2] Lantto V, Golovanov V. A comparison of conductance behaviour between SnO<sub>2</sub> and CdS gas-sensitive films [J]. Sensors and Actuators B, 1995, 25(1): 614-618.
- [3] Tuomo S, Golovanov V, Lantto V. A cluster approach for the adsorption of oxygen and carbon monoxide on SnO<sub>2</sub> and CdS surfaces [J]. Sensors and Actuators B, 1995, 25(1): 532-536.
- [4] Golovanov V, Smyntyna V, Matto G, et al. Oxygen interaction of CdS-based gas sensors with different stoichiometric composition [J]. Sensors and Actuators B, 1995, 26(1/2/3): 108-112.
- [5] Chu X F. H<sub>2</sub>S-sensing characteristics of Cd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thick film sensor prepared by co-precipitation method [J]. Ma-

- terials Science and Engineering B, 2004, 110: 103– 106.
- [ 6 ] Emelianov I L, Khatko V V. Gas sensing properties of the composite Langmuir-Blodgett films: effects of the film thickness and the  $\text{Cd}^{2+}$  addition into the subphase[ J]. Sensors and Actuators B, 1999, 60: 221– 227.
- [ 7 ] Zhang T S, Hing P, Zhang J C, et al. Ethanol sensing characteristics of cadmium ferrite prepared by chemical coprecipitation[ J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 61: 192– 198.
- [ 8 ] Bijan K, Konrad C, Harima Y. A CdS photoconductivity gas sensor as an analytical tool for detection and analysis of hazardous gases in the environment[ J]. Rev Sci Instrum, 1997, 68( 10): 3898– 3903.
- [ 9 ] Zhang H, Ma X Y, Ji Y J, et al. Single crystalline CdS nanorods fabricated by a novel hydrothermal method[ J]. Chem Phys Lett, 2003, 377: 654– 657.
- [ 10 ] Ivanovskaya M, Kotsikau D, Faglia G, et al. Gas sensitive properties of thin film heterojunction structures based on  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  nanocomposites[ J]. Sensors and Actuators B, 2003, 93: 422– 430.
- [ 11 ] Sahu N, Arora K, Upadhyay S N, et al. Phase transformation and activity of cadmium sulfide photocatalysts for hydrogen production from water: role of adsorbed ammonia on cadmium sulfate precursor[ J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 4682– 4688.

## Effect of CdS Nanoparticles Doping on the Gas Sensing Behavior of ZnO

XU Jin<sup>1\*</sup>, TANG Huixiang<sup>2\*</sup>

( 1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The gas sensing behavior of ZnO nanoparticles doped with CdS nanoparticles was systematically investigated. The CdS-ZnO compound nanoparticles with different ratio of CdS: ZnO was prepared by sol-gel method. After the preparation of compounds, the particle was deposited onto the Au electrode by spin-coating method. According to the XRD analysis, the phase structure was measured. It was revealed by the TEM observation that the size of the ZnO was still in the nanometer range after the doping of CdS nanoparticles. The size was about 10 nm, manifesting that there was little effect of doping concentration of CdS on the morphology of ZnO. The small nanoparticles were easy to aggregate to form the complexes with the size about 200 nm. The systematic investigation of the CdS-ZnO nanoparticles gas sensor revealed that the sensor with a composition ratio of CdS: ZnO= 3% showed fairly excellent sensitivity and selectivity to ammonia at room temperature. The response and recovery characteristics were almost reproducible. The interaction between the CdS-ZnO nanoparticles gas sensor and the  $\text{NH}_3$  was analyzed on the basis of the electronegative difference between Cd and Zn atoms and the active centers induced by the Cd ion. Finally, the mechanism for the improvement in  $\text{NH}_3$  sensing properties was discussed.

**Key words:** ZnO; sensor; transmission electron microscopy